

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74739 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 41/89**,
C03C 17/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02790

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2001 (13.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 485.4 1. April 2000 (01.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **DMC?2, DEGUSSA METALS CATALYTS
CERDEC AG** [DE/DE]; 60287 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUMANN, Martin**
[DE/DE]; Elisabethenstrasse 47, 61118 Bad Vilbel (DE).
FRITSCHKE, Klaus-Dieter [DE/DE]; Dorfstrasse 4,

04680 Colditz (DE). **KORBELARZ, Dagmar** [DE/DE];
Grünastrasse 7, 63457 Hanau (DE). **LUDWIG, Stephan**
[DE/DE]; Stockheimer Weg 5, 63543 Neuberg (DE).
POTH, Lutz [DE/DE]; Fasanenweg 3, 64380 Rossdorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, JP, KR, MX,
PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** GLASS CERAMIC AND METAL SUBSTRATES WITH A SELF-CLEANING SURFACE, METHOD FOR THE PRO-
DUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** GLAS-, KERAMIK- UND METALL-SUBSTRATE MIT SELBSTREINIGENDER OBERFLÄCHE, VER-
FAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to glass, ceramic or metal substrates having at least one self-cleaning surface, comprising one at least partially hydrophobed layer with a micro raw surface structure disposed on said substrate. The layer contains a glass flow and structure-forming particles having an average particle diameter of ranging from 0.1 - 50 µm; the glass flow and structure-forming particles are present in the form of a volume ratio ranging from 0.1 - 5 and the micro raw surface structure has an average height/average distance of neighbouring profile tips ratio of 0.3 - 10. In order to produce the subject matter of the invention, the substrate is coated with a composition containing a glass flow and structure-forming particles, said layer is baked and hydrophobed.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Glas- Keramik- oder Metall-Substrate mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche, umfassend eine auf dem Substrat angeordnete, zumindest teilweise hydrophobierte Schicht mit einer mikrorauen Oberflächenstruktur. Die Schicht enthält einen Glasfluss und strukturbildende Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm; Glasfluss und strukturbildende Partikel sind in einem Volumenverhältnis im Bereich von 0,1 bis 5 anwesend und die mikrorauhe Oberflächenstruktur weist ein Verhältnis von mittlerer Profilhöhe zu mittlerem Abstand benachbarter Profilsitzen im Bereich von 0,3 bis 10 auf. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gegenstands wird das Substrat mit einer Glasfluss und strukturbildende Partikel enthaltenden Zusammensetzung beschichtet, die Schicht eingebrannt und hydrophobiert.

WO 01/74739 A1

**Glas-, Keramik- und Metall-Substrate mit selbstreinigender
Oberfläche, Verfahren zu deren Herstellung und deren
Verwendung**

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Glas-, Keramik- und Metall-Substrate mit mindestens einer strukturierten hydrophoben Oberfläche, welche einen guten Selbstreinigungseffekt vermittelt. Ein weiterer Gegenstand richtet sich auf ein Verfahren zur
10 Herstellung genannter Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche, wobei das Verfahren die Ausbildung einer strukturierten Oberfläche und eine sich anschließende Hydrophobierung umfasst. Ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung der Glas-, Keramik- und Metall-Substrate mit
15 einer erfindungsgemäßen Oberfläche mit Selbstreinigungseffekt.

Es ist bekannt, dass zur Erzielung eines guten Selbstreinigungseffekts die Oberfläche neben einer guten Hydrophobie auch eine mikrorauhe Oberflächenstruktur
20 aufweisen muss. Beide Merkmale sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert; die aus einem hydrophoben Material gebildete Oberfläche weist pyramidenförmige Erhebungen auf, welche ein paar μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im
25 wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung, so dass die Kontaktfläche winzig klein ist, was eine sehr niedrige Adhäsion zur Folge hat. Diese Zusammenhänge sowie die prinzipielle Anwendbarkeit des „Lotuseffekts“ auf technische Oberflächen lehren A.A. Abramzon, Khimia i Zhizu
30 (1982), Nr. 11, 38-40.

Ohne Bezug auf den Lotuseffekt sind aus der US 3,354,022 wasserabstoßende Oberflächen bekannt, wobei die Oberfläche eine mikrorauhe Struktur mit Erhebungen und Vertiefungen

aufweit und aus einem hydrophoben Material, insbesondere einem fluorhaltigen Polymer gebildet ist. Gemäß einer Ausführungsform kann auf keramische Ziegel oder auf Glas eine Oberfläche mit Selbstreinigungseffekt aufgebracht werden, indem das Substrat mit einer Suspension beschichtet wird, welche Glaskugeln mit einem Durchmesser im Bereich von 3 - 12 μm und ein Glaskugel (\varnothing 3-12 μm) und ein Fluorkohlenstoffwachs auf der Basis eines Fluoralkyl-ethoxymethacrylat-Polymers enthält. Ein Nachteil derartiger Beschichtungen mit Selbstreinigungseffekt ist deren geringe Abriebsbeständigkeit. Wie die Erfinder der vorliegenden Anmeldung feststellten, sind Glaskugeln zwar strukturbildend, der Selbstreinigungseffekt ist aber nur mäßig!

Die EP 0 909 747 A1 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft von Oberflächen, insbesondere Dachziegeln. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln aus einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendes Aushärten. Wie im zuvor gewürdigten Verfahren sind sich die strukturbildenden Partikel nicht abriebsstabil auf der Oberfläche des Substrats fixiert.

Die EP 0 772 514 B1 und EP 0 933 388 A2 lehren selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen mit einer künstlichen Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm (EP 0 772 514 B1) bzw. 50 nm bis 10 μm (EP 0 933 388 A2) beträgt und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm bzw. 50 nm bis 10 μm liegt und die Struktur aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien besteht. Zur Ausbildung der Strukturen eignen sich Ätz- und Prägeverfahren, Beschichtungsverfahren zum Aufkleben eines

strukturbildenden Pulvers sowie Formgebungsverfahren unter Einsatz entsprechend strukturierter Negativformen. Sofern das strukturbildende Material nicht selbst hydrophob ist, schließt sich an die Strukturbildung eine Hydrophobierung, insbesondere eine Silanisierung, an. Gemäß EP 0 933 388 sind hierfür Alkylfluorsilane besonders geeignet. Zwar lassen sich selbstreinigende Oberflächen gemäß EP 0 772 514 B1 auch auf Verglasungen oder Dächer aufbringen, das Verfahren ist aber sehr aufwendig und zudem ist die strukturbildende Oberfläche analog jener der zuvor gewürdigten Dokumente wenig abriebsbeständig, so dass der Selbstreinigungseffekt bei stärkerer mechanischer Beanspruchung rasch nachlässt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Substrate aus Glas, einem keramischen Material oder Metall mit strukturierter und hydrophober Oberfläche mit gutem Selbstreinigungseffekt aufzuzeigen. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte die strukturierte Oberfläche eine höhere Abriebsbeständigkeit aufweisen als vorbekannte Oberflächen, in welchen strukturbildende Partikel mittels eines organischen Polymers an die Oberfläche fixiert wurden. Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollten die Substrate mit der erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberfläche mittels eines einfachen Verfahrens erhältlich sein. Das Verfahren der Strukturbildung sollte sich unter Verwendung von bei der Oberflächenbehandlung, wie Dekorierung, der genannten Substrate üblicher Verfahrensschritte und technischer Einrichtungen hierzu durchführen lassen.

Es wurde gefunden, dass sich die vorgenannten Aufgaben sowie weitere sich aus der nachfolgenden Beschreibung ergebende Aufgaben dadurch lösen lassen, dass ein Substrat aus Glas, einem keramischen Material oder Metall mit einer ein glasflusserzeugendes Material, wie eine Glasfritte, und strukturbildende Partikel enthaltenden Zusammensetzung

beschichtet, das beschichtete Substrat bei einer auf das Substrat und das Glasflussbildende Material abgestimmten Brenntemperatur gebrannt und anschließend hydrophobiert wird, wobei die Hydrophobierung vorzugsweise unter
5 Verwendung eines Fluoralkylsilans bzw. Fluoralkylsiloxans erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Glas- Keramik- oder Metall-Substrat mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche, umfassend eine auf dem Substrat angeordnete,
10 zumindest teilweise hydrophobierte Schicht mit einer mikrorauen Oberflächenstruktur, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht einen Glasfluss und strukturbildende Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 μm enthält, Glasfluss und strukturbildende
15 Partikel in einem Volumenverhältnis im Bereich von 0,1 bis 5 anwesend sind und die mikrorauhe Oberflächenstruktur ein Verhältnis von mittlerer Profilhöhe zu mittlerem Abstand benachbarter Profilsitzen im Bereich von 0,3 bis 10 aufweist. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte
20 Ausführungsformen.

Bei den Substraten handelt es sich um solche, welche unter den auf das Substrat abgestimmten Temperaturbedingungen einem keramischen Brand widerstehen. Es handelt es sich demgemäß um Glas beliebiger chemischer Zusammensetzung
25 einschließlich Glaskeramik, beliebige keramische Materialien, wie Ziegel, Klinker, Baukeramik, Irdengut, Steingut, Steinzeug, Hart- und Weichporzellan, Oxid- und Sonderkeramik sowie um Metalle, wie insbesondere Stähle. Die Substrate können vor dem Aufbringen der
30 selbstreinigenden Oberfläche auch engobiert, glasiert oder emailliert sein.

Der Begriff „selbstreinigende Oberfläche“ wird im Sinne des Standes der Technik verstanden. Die Oberfläche ist durch Wasser, vorzugsweise aber auch durch andere Flüssigkeiten
35 wenig benetzbar, so dass eine rasche Tropfenbildung

ermöglicht wird und abgelagerte Schmutzpartikel in einfacher Weise mit den ablaufenden Tropfen abgespült werden. Substrate mit einer erfindungsgemäß hergestellten selbstreinigenden Oberfläche sind nach dem Abfließen von Wasser von der Oberfläche im wesentlichen trocken.

Die selbstreinigende Oberfläche weist eine mikrorauhe Oberflächenstruktur auf, d.h. eine Struktur mit Erhebungen und Vertiefungen in geometrischer oder stochastischer, vorzugsweise stochastischer Anordnung. Die Erhebungen und Vertiefungen sind im wesentlichen über die gesamte selbstreinigende Oberfläche verteilt. Es kann sich hierbei um eine einfache Struktur aus Erhebungen und Vertiefungen handeln; alternativ hierzu kann die Mikrorauheit auch aus einer Grobstruktur und einer Feinstruktur bestehen, wobei sich die Erhebungen und Vertiefungen der Feinstruktur auf einer Vertiefungen und Erhöhungen aufweisenden Grobstruktur (= Überstruktur) befinden. Es wurde festgestellt, dass eine Oberfläche mit einer Grob- und einer Feinstruktur einen besonders guten Selbstreinigungseffekt ermöglicht.

Die mittlere Profilhöhe der Rauigkeit der Oberfläche liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 bis 10 μm , jedoch werden Werte ausserhalb dieser Grenzen nicht ausgeschlossen. Bevorzugt wird eine Rauigkeit mit einer Profilhöhe im Bereich von etwa 1 μm bis etwa 10 μm . Sofern die Oberfläche sowohl eine Grob- als auch eine Feinstruktur aufweist, liegt die mittlere Profilhöhe der Feinstruktur im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis etwa 4 μm , insbesondere 0,5 bis 3 μm und die mittlere Profilhöhe der Grobstruktur im Bereich von 1 bis 10 μm , jedoch oberhalb der Höhe der Feinstruktur.

Ein für einen guten Selbstreinigungseffekt wichtiges Merkmal der Oberflächenstruktur ist das Verhältnis der mittleren Profilhöhe zum mittleren Abstand benachbarter Profilsitzen: Dieses Aspektverhältnis liegt

zweckmäßigerweise im Bereich von 0,3 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2. Die genannten Aspektverhältnisse gelten sowohl für die Grobstruktur als auch die Feinstruktur.

- 5 Die mikrorauhe Oberflächenstruktur wird gebildet aus in einem Glasfluss verankerten Partikeln und/oder mittels Glasfluss aneinandergebundenen Partikelaggregaten. Der Glasfluss ist somit das Bindemittel für die strukturbildenden Partikel und führt zu einer wesentlich
- 10 höheren Abriebsbeständigkeit der Oberflächenstruktur als dies unter Verwendung der vorbekannten Harze möglich war. Die eine mikrorauhe Oberflächenstruktur bildende Schicht umfasst im wesentlichen einen Glasfluss und die strukturbildenden Partikel, wovon ein Teil derselben
- 15 vollständig von Glasfluss umgeben sein kann, ein anderer Teil, nämlich der strukturbildende Teil, aber aus dem Glasfluss herausragt. Ausser dem Glasfluss und den strukturbildenden Partikeln kann die mikrorauhe Schicht zusätzlich andere Komponenten enthalten, beispielsweise
- 20 Pigmente, um dem System ein dekoratives Aussehen zu verleihen, oder elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Metallpulver. Die genannten Stoffklassen können ihrerseits auch selbst Bestandteil der strukturbildenden Partikel sein.
- 25 Die auf dem Substrat befindliche Schicht mit der mikrorauen Oberflächenstruktur enthält Glasfluss und strukturbildende Partikel im Volumenverhältnis im Bereich von zweckmäßigerweise 0,1 bis 5, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,3
- 30 bis 1. Mit zunehmendem Anteil an Glasfluss nimmt bei gleichem Partikelspektrum der Rauheitsgrad und damit die Wirksamkeit ab. Andererseits ist mit einer zu geringen Menge Glasfluss eine abriebsstabile Fixierung der strukturbildenden Partikel auf der Oberfläche des Substrats
- 35 nicht mehr ausreichend gewährleistet. Das für den

angestrebten Zweck besonders geeignete Volumenverhältnis Glasfluss zu strukturbildenden Partikeln hängt im gewissem Umfang auch vom Teilchenspektrum der strukturbildenden Partikel ab. Das optimale Verhältnis lässt sich durch
5 einfach durchzuführende Versuche ermitteln.

Der mittlere Teilchendurchmesser der strukturbildenden Partikel kann in einem Bereich von 0,1 bis 50 μm liegen, bevorzugt liegt jedoch der mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 0,2 bis 20 μm und besonders bevorzugt im
10 Bereich von 0,5 bis 15 μm . Mit zunehmendem mittleren Teilchendurchmesser der strukturbildenden Partikel und zunehmender Schichtdicke der mikrorauen Schicht wird diese opaker. Eine Schicht mit der zuvor genannten bevorzugten bimodalen Struktur (Feinstruktur auf einer Überstruktur)
15 enthält ein Partikelspektrum der strukturbildenden Partikel mit einem ausreichenden Anteil an feinen Partikeln im Bereich von vorzugsweise 0,2 bis 3 μm und einem ausreichenden Anteil an groben Partikeln mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 3 bis 15 μm ,
20 insbesondere 5 bis 10 μm .

Zur Ausbildung der mikrorauen Struktur, werden solche strukturbildenden Partikel verwendet, deren Schmelzpunkt oberhalb der Brenntemperatur und damit oberhalb des Erweichungspunktes des Glasflusses liegt. Es wurde
25 festgestellt, dass besonders wirksame Oberflächenstrukturen erhalten werden, wenn die strukturbildenden Partikel idiomorph sind, also ausgeprägte Kanten und Flächen, aufweisen. Partikel mit einer eher kugelförmigen Morphologie oder gar Glaskugeln ermöglichen zwar die
30 Ausbildung einer mikrorauen Oberflächenstruktur, jedoch ist deren Selbstreinigungseffekt nur mäßig oder unbefriedigend ausgebildet.

Als strukturbildende Partikel können beliebige Produkte anwesend sein; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb der
35 Brenntemperatur liegt und die Struktur ist bevorzugt

idiomorph. Beispiele für strukturbildende Partikel sind Oxide und Silikate, wie Zirkonsilikate, Zeolithe, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 und Al_2O_3 .

- Der Glasfluss kann sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen; der Fachwelt sind zahlreiche Glaszusammensetzungen bekannt, welche den Erweichungsbereich von etwa 500 bis über 1000 °C abdecken. Es versteht sich, dass die Glaszusammensetzungen des Glasflusses für eine mikrorauhe Oberflächenstruktur auf Glas eine Erweichungstemperatur unterhalb der Erweichungstemperatur des Glassubstrats aufweist. Mikrorauhe Oberflächenstrukturen auf beispielsweise keramischen Substraten weisen im allgemeinen einen wesentlich höheren Erweichungspunkt auf.
- 15 Die Dicke der mikrorauen Schicht ist variabel und liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 μm , vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 μm . Die angegebene Dicke umfasst die Schichthöhe einschließlich der mittleren Profilhöhe der Erhebungen.
- 20 Die Oberfläche der mikrorauen Schicht ist zumindest teilweise hydrophobiert, insbesondere die Spitzen der Erhebungen. Vorzugsweise ist jedoch die gesamte Oberfläche hydrophobiert. Die Hydrophobierung besteht im wesentlichen aus einer sehr dünnen Beschichtung, beispielsweise einer
- 25 Dicke von 1 bis 10 nm, welche fest an der darunterliegenden Oberfläche haftet. Diese Haftung wird bewirkt durch eine Filmbildung des Beschichtungsmittels nach dem Auftrag. Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind chemisch mit dem Substrat verbunden, beispielsweise über eine Si-O-Si-
- 30 Brücke. Derartige Brücken resultieren aus der Reaktion einer Silanolgruppe eines silikatischen Substrats mit einem Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan. Bevorzugte erfindungsgemäße Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche weisen eine oft nur wenige atomlagendicke Beschichtung auf der
- 35 Basis eines Alkyltrialkoxysilans und vorzugsweise eines

längerkettigen Fluoralkyltrialkoxysilans bzw. Oligomeren dieser Silane auf.

Die Figur zeigt eine REM-Aufnahme einer erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberfläche, wobei das Substrat Glas ist und es sich bei den strukturbildenden Partikeln um einen Zeolith vom Pentasil-Typ (ZSM 5) handelt, welche mittels eines Glasflusses an das Substrat gebunden sind. Das Volumenverhältnis Zeolith zu Glasfluss beträgt 1 zu 1; eine Zeolith und Glasfritte im genannten Volumenverhältnis enthaltende Druckpaste wurde mittels Siebdruck auf das Substrat aufgebracht und bei 650 °C eingebrannt. Die so hergestellte Oberfläche zeigte einen aussergewöhnlich guten Selbstreinigungseffekt und hohe Abriebsbeständigkeit.

Die erfindungsgemäßen Substrate mit selbstreinigender Oberfläche lassen sich durch ein Verfahren herstellen, umfassend Aufbringen einer hydrophoben mikrorauen Schicht auf das Substrat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Substrat mit einer eine glasflussbildende Glasfritte und strukturbildende Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm enthaltenden Zusammensetzung, welche Glasfritte und strukturbildende Partikel im Volumenverhältnis im Bereich von 0,1 bis 5 enthält, beschichtet, die Schicht bei einer Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur der Glasfritte einbrennt und die eingebrannte Schicht durch Aufbringen eines Hydrophobierungsmittels zumindest teilweise hydrophobiert.

Die stoffliche Auswahl, die Struktur und das Partikelspektrum der strukturbildenden Partikel, welche in der schichtbildenden Zusammensetzung zum Einsatz gelangen, sind den vorgenannten Ausführungen zu entnehmen. Gleiches gilt für das zu verwendende Volumenverhältnis von Glasfluss bildender Glasfritte zu strukturbildenden Partikeln; Glasfluss und Glasfritte haben das gleiche Volumen, so dass auch das genannte Verhältnis gleich ist. Bei der Glasfluss

bildenden Glasfritte kann es sich um eine einzelne Glasfritte handeln oder auch ein Gemisch aus verschiedenen Glasfritten. Zusätzlich zu der einen oder mehreren Glasfritten und den strukturbildenden Partikeln kann die
5 Zusammensetzung auch ein oder mehrere anorganische Pigmente und/oder Metallpulver, wie beispielsweise Silber für Leitfähigkeitzwecke, und/oder Verarbeitungshilfsstoffe zwecks Verbesserung der Herstellung der Zusammensetzung und/oder der Anwendung derselben auf dem zu beschichtenden
10 Substrat enthalten.

Zur Herstellung eines metallischen Substrats mit einer selbstreinigenden Oberfläche ist es zweckmäßig, solche Glasfritten auszuwählen, wie sie zur Herstellung von Emails auf metallischen Substraten üblich sind. Es kann hierbei
15 zweckmäßig sein, zum Zwecke einer besseren Haftung das metallische Substrat zunächst mit einem Grundemail zu versehen und erst hierauf die Zusammensetzung zur Ausbildung einer Schicht mit einer mikrorauen Oberflächenstruktur aufzubringen.

Die zur Ausbildung der mikrorauen Schicht zu verwendende Zusammensetzung kann in an sich bekannter Weise auf
20 mindestens eine Oberfläche des zu beschichtenden Substrats aufgebracht werden. Geeignete Methoden sind hierzu direkte und indirekte Druckverfahren, darunter Siebdruck- und
25 Tamponumdruckverfahren, ferner Tauch- und Sprühverfahren sowie elektrostatische Beschichtungsverfahren.

Zum Zwecke der Applikation der schichtbildenden Zusammensetzung mittels eines üblichen Druckverfahrens enthält die Zusammensetzung zusätzlich zu den zuvor
30 genannten anorganischen Komponenten ein flüssiges Druckmedium, in welchem die anorganischen Komponenten angepasst sind. Einsetzbar sind hierbei wässrige und/oder organische oder organisch-wässrige Medien, welche ausser einer oder mehreren Lösungsmitteln zusätzlich ein oder
35 mehrere organische Bindemittel und ggf. übliche

Verarbeitungshilfsstoffe, beispielsweise Viskositätsregulatoren enthalten. Geeignet sind Medien, wie sie in der Fachwelt zur Herstellung von Druckpasten, zur Herstellung von keramischen Dekoren, welche in einem
5 Dekorbrand eingebrannt werden, bekannt sind.

Gemäß einer alternativen Applikationsform wird die schichtbildende Zusammensetzung mittels eines bekannten elektrostatischen Beschichtungsverfahrens auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Zum Zwecke des
10 elektrostatischen Beschichtens ist es zweckmäßig, wenn die Zusammensetzung zusätzlich einige Prozent eines thermoplastischen Materials enthält, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% eines Polyethylenwachses, und das Substrat vor dem elektrostatischen Beschichten oder unmittelbar danach auf
15 eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunkts des thermoplastischen Materials erwärmt - Einzelheiten zum elektrostatischen Beschichten von Glas und keramischen Materialien sind der WO 94/26679 und WO 98/58889 zu entnehmen.

20 An das Auftragen der schichtbildenden Zusammensetzung auf das Substrat schließt sich ein üblicher Brand an. Bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes mindestens einer Glasfritte schmilzt diese zu einem Glasfluss zusammen. Überraschenderweise bilden die oberflächennahen
25 strukturbildenden Partikel die erforderliche mikrorauhe Oberflächenstruktur mit dem anspruchsgemäßen Aspektverhältnis aus. Die an der Oberfläche befindlichen Partikel sind fest in dem Glasfluss verankert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die mikrorauhe
30 Schicht mittels einer Druckpaste, welche eine glassflussbildende Glasfritte enthält, bedruckt und die strukturbildenden Partikel auf die noch feuchte Druckfläche aufgebracht, beispielsweise durch Aufstäuben oder Berieseln mit ggf. anschließend teilweisen Eindrücken der Partikel

in die Druckfläche. Das so behandelte Substrat wird dann in bekannter Weise gebrannt und hydrophobiert.

Nach dem Brand wird die mikrorauhe Oberfläche mindestens teilweise, insbesondere an den Spitzen der Erhebungen, vorzugsweise aber insgesamt hydrophobiert. Als Hydrophobierungsmittel kommen die in der Fachwelt üblichen Produkte infrage. Hierbei handelt es sich entweder um hydrophobe Polymere, vorzugsweise jedoch um monomere oder oligomere Verbindungen, welche einen längerkettigen hydrophobierend wirkenden Alkyl- oder vorzugsweise Fluoralkylrest und zusätzlich eine funktionelle Gruppe enthalten, womit eine Vernetzung und damit Filmbildung der hydrophobierend wirkenden Verbindungen möglich ist und/oder womit auch eine Reaktion mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche der mikrorauen Schicht ermöglicht wird.

Die Hydrophobierung kann durch Aufbringen eines Lackes oder durch Polymerisation von Monomeren auf der mikrorauen Oberfläche erfolgen. Als polymere Lacke eignen sich Lösungen oder Dispersionen von z.B. Polyvinylidenfluorid.

Alternativ zum Einsatz von fluorhaltigen Silanen und Siloxanen kann eine Hydrophobierung auch durch Plasmapolymersation von ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen erfolgen.

Besonders zweckmäßig erfolgt die Hydrophobierung unter Verwendung reaktiver Alkyl- oder vorzugsweise Fluoralkylsilanen und oligomeren Alkyl- bzw. Fluoralkylsiloxanen. Vorzugsweise enthalten die Silane bzw. Siloxane als reaktive Gruppe eine oder mehrere Alkoxygruppen, wie Ethoxygruppen. Mittels dieser Alkoxygruppen ist eine Vernetzung des Hydrophobierungsmittels als auch eine chemische Bindung desselben an eine silikatische Oberfläche, welche Silanolgruppen enthält, möglich. Besonders bevorzugt zu verwendende Silanisierungsmittel sind

Tridekafluorooctyltriethoxysilan und Oligomere hiervon (Dynasilane® der Firma Sivento Chemie Rheinfelden GmbH). Derartige Produkte können in Form verdünnter organischer insbesondere alkoholischer, wässrig-organischer und wässriger Lösungen auf die zu hydrophobierende Oberfläche aufgebracht werden, beispielsweise durch Tauchen, Sprühen oder Streichen.

Nach dem Auftragen einer ein fluorhaltiges Silan oder Siloxan enthaltenden Lösung auf das Substrat wird getrocknet und vorzugsweise bei einer Temperatur bis 500 °C ausgehärtet, beispielsweise 10-15 Min. bei 250 bis 300 °C oder 1 Min. bei etwa 500 °C oder 30-60 Min. bei etwa 150 °C. Das Optimum der thermischen Nachbehandlung bezüglich höchster Abriebsbeständigkeit liegt bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 300 °C.

Unter Einsatz verdünnter Lösungen der genannten Silane oder Siloxane werden wenige nm dicke, chemisch und mechanisch sehr beständige Schichten erhalten, bei welchen es sich um 2- und 3-dimensionale Siloxan-Netzwerke handelt.

Die unter Einsatz von reaktiven Fluoralkylsilanen oder -siloxanen zugänglichen hydrophoben Schichten zeichnen sich durch eine gleichermaßen gute Hydrophobie und Oleophobie aus, so dass auch mit hydrophoben Schmutzpartikeln beschmutzte erfindungsgemäße Substrate leicht mit Wasser gereinigt werden können.

Die erfindungsgemäßen Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche können überall dort verwendet werden, wo die Oberfläche einerseits einer ständigen Verschmutzungsgefahr ausgesetzt ist, andererseits in einfachster Weise mit Wasser gereinigt werden können soll. Erfindungsgemäße Glassubstrate mit selbstreinigender Oberfläche eignen sich zum Einsatz für die Verglasung von Kraftfahrzeugen, Zügen und Glasbausteinen. Erfindungsgemäße keramische Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche eignen sich zum

Einsatz als Baumaterial, wie Dachziegel, Klinker und Fliesen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass selbstreinigende Oberflächen auf Glas, keramischen und metallischen Substraten in einfacher Weise zugänglich sind und einen guten Selbstreinigungseffekt aufweisen. Die strukturbildende Schicht weist eine hohe Abriebsbeständigkeit auf. Die bevorzugten Oberflächen weisen eine „Superhydrophobie“ auf, womit ein nahezu reibungsloses Abrollen von Wassertropfen bewirkt wird. Ausser für Oberflächen, wo es auf einen Selbstreinigungseffekt ankommt, eignen sich Substrate mit einer erfindungsgemäßen hydrophobierten strukturierten Oberfläche auch für chemisch-technische Apparate, wie beschichtete Rohre und Wärmetauscherplatten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

- Nachfolgend allgemeine Angaben zur Herstellung der Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche. Details, wie eingesetzte Produkte, Mengenverhältnisse und Brennbedingungen zum Erhalt der strukturierten Oberfläche und Hydrophobierungsbedingungen sind den Tabellen zu entnehmen.
- 25 Direktdruck: Glasfritte und strukturbildende Partikel wurden mit einem wasserverdünnbaren (Nr. 80858 der dmc² AG) bzw. rein organischen (Nr. 80820 der dmc² AG) Druckmedium in bekannter Weiseangepastet, die Druckpaste mittels Siebdruck auf das Substrat aufgebracht.
- 30 Indirekt Druck: Glasfritte und strukturbildende Partikel wurden in einem Siebdrucköl (Nr. 80820 der dmc² AG)angepastet. Gedruckt wurde mittels Siebdruck auf Abziehbildpapier; nach dem Trocknen wurde überfilmt. Das

Druckbild wurde in bekannter Weise auf das zu dekorierende Substrat aufgebracht.

Elektrostatischer Auftrag: Glasfritte und strukturbildende Partikel wurden im Gemisch mit Siloxan H68 (Fa. Weinstock & Siebert) behandelt (erst mischen, dann tempern), um den spezifischen Widerstand des Pulvers auf $>10^{14} \Omega\text{m}$ zu erhöhen. Das Pulvergemisch aus derart silikonisierter Glasfritte und strukturbildenden Partikeln wurde unter Verwendung einer Elektrostatikpistole bei 90 kV appliziert.

- 10 Die durch Direkt- oder Indirektdruck oder elektrostatisch auf das Substrat aufgebrachten Beschichtungen wurden in bekannter Weise eingebrannt; Aufheizzeit 200 K/h, T_{max} und Haltezeit sind der Tabelle zu entnehmen.

Substrat war in allen Beispielen 4 mm Floatglas.

- 15 Bei den Glasfritten handelte es sich um eine niedrigschmelzende Glasfritte mit hohem Pb-Gehalt und einem d_{50} -Wert von $3,3 \mu\text{m}$ und d_{90} -Wert von $10 \mu\text{m}$ (Nr. 10022 der dmc² AG), eine weitere Glasfritte (Nr. 10157 der dmc² AG) und eine Glasfritte zum elektrostatischen Glasieren (VNR 9316 F) mit einem d_{50} -Wert von $3,7 \mu\text{m}$ und d_{90} -Wert von $6,8 \mu\text{m}$.

- 25 Als strukturbildende Partikel wurden Zirkonfarbkörper eingesetzt, nämlich Zirkon-Eisenrose (FK 27357 der dmc² AG), sowie ein hydrophober Zeolith vom Pentasil-Typ (Wessalith® DAZ).

Die Hydrophobierung der strukturierten eingebrannten Oberfläche erfolgte unter Verwendung einer Fluoralkylsilan-Formulierung, nämlich Dynasilan® F8262 (Degussa-Hüls AG) (ethanolische Lösung von Tridecafluorooctyltriethoxysilan).

- 30 Die Lösung wurde über die Oberfläche gegeben, dann wurde bei erhöhter Temperatur ausgehärtet.

Der Selbstreinigungseffekt wurde durch einen Wassertropfenabrolltest auf leicht geneigter Fläche bewertet: +++ sehr gut, ++ gut, + mäßig, o schlecht.

Die nachfolgenden Tabellen 1a und 1b zeigen die
5 Detailbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 1a:

	1	2	3	4	5	6
Glasfritte *)	10022	10022	10022	10022	10022	10022
strukturbildende Partikel *)	FK 22389	FK 22389	FK 22389	FK 27357	FK 27357	FK 27357
Glasfritte/Partikel (Volumenverhältnis)	50:50	80:20	50:50	50:50	50:50	50:50
Druckmedium *)	80858	80858	80820	80858	80820	80820
(Verhältnis Fritte + Partikel : Medium)	10:3	10:3	10:10	10:6	10:10	10:10
Applikationsart	direkt	direkt	indirekt	direkt	direkt	direkt
Siebgewebe	100	180	100	100	180	100
Brennbedingung: °C/min	560/4	560/4	560/4	560/4	560/4	660/4
Hydrophobierung:						
Aushärtungsbedingungen	150°C/60 min	150°C/60 min	150°C/60 min	300°C/60 min	300°C/60 min	300°C/60 min
Wassertropfenabroll-effekt	+++	+	+++	+++	++	++

*) Angegeben sind die Produktnummern der im Handel erhältlichen Produkte der dmc² AG

Tabelle 1b:

	7	8	9	10	11
Glasfritte *)	10157	10022	10022	10022	VNR 9316 F
strukturbildende Partikel *)	FK 22389	DAZ	DAZ	DAZ	**))
Glasfritte/Partikel (Volumenverhältnis)	50:50	50:50	50:50	50:50	
Druckmedium *)	80858	80858	80858		80858
(Verhältnis Fritte + Partikel : Medium)	10:6	10:7	10:7		10:8
Applikationsart	direkt	direkt	direkt	Elektrostatik	direkt
Siebewebe	100	100	180		100
Brennbedingung: °C/min	560/4	560/4	560/4	650/4	630/4
Hydrophobierung:					
Aushärtungsbedingungen	150°C/60 min	150°C/60 min	150°C/60 min	150°C/60 min	150°C/60 min
Wassertropfenabroll-effekt	++	++	++	++	o

*) Angegeben sind die Produktnummern der im Handel erhältlichen Produkte der dmc² AG.

**) Die Glasfritte schmilzt unvollständig und ist damit strukturbildend; Oberfläche wie Mattglas; Mikrostruktur unterscheidet sich von jener der Beispiele 1-10, indem die Erhöhungen abgerundet sind.

Patentansprüche

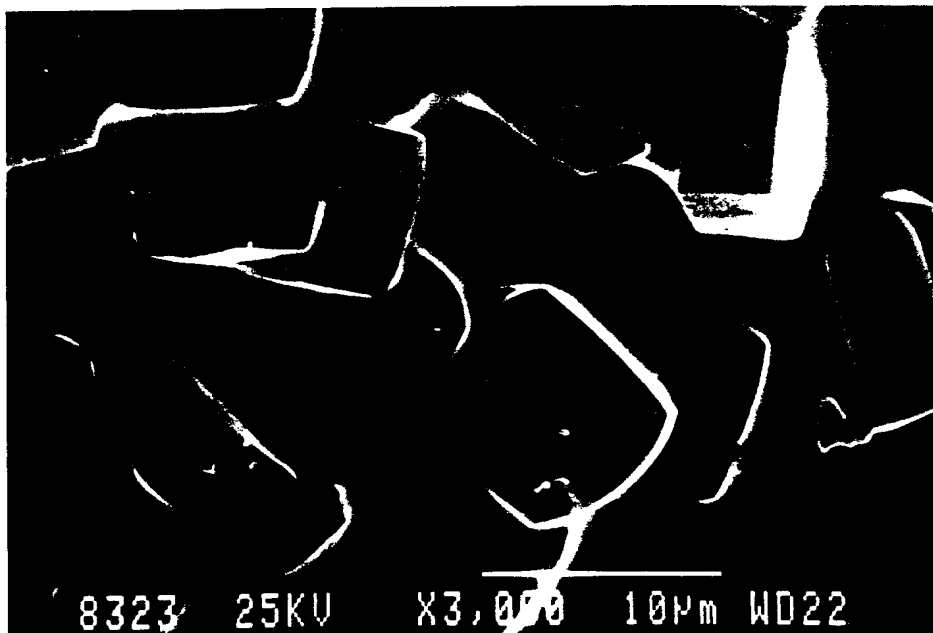
1. Glas- Keramik- oder Metall-Substrat mit mindestens
einer selbstreinigenden Oberfläche, umfassend eine auf
dem Substrat angeordnete, zumindest teilweise
5 hydrophobierte Schicht mit einer mikrorauen
Oberflächenstruktur,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht einen Glasfluss und strukturbildende
Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im
10 Bereich von 0,1 bis 50 μm enthält, Glasfluss und
strukturbildende Partikel in einem Volumenverhältnis im
Bereich von 0,1 bis 5 anwesend sind und die mikrorauhe
Oberflächenstruktur ein Verhältnis von mittlerer
Profilhöhe zu mittlerem Abstand benachbarter
15 Profilsitzen im Bereich von 0,3 bis 10 aufweist.
2. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach
Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Substrat ausgewählt ist aus der Reihe von
20 Glas, Porzellan, Steinzeug, Steingut, Klinker und
Ziegel.
3. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach
Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Volumenverhältnis Glasfluss zu
strukturbildenden Partikeln im Bereich von 0,2 bis 2,
insbesondere 0,5 bis 1 liegt.
4. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem
der Ansprüche 1 bis 3,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die mikrorauhe Oberflächenstruktur ein
Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 5 aufweist.

5. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturbildenden Partikel einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm aufweisen.
6. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturbildenden Partikel idiomorph sind.
7. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierende Schicht auf einem Fluoralkylalkoxysilan oder Fluoralkylalkoxysiloxan basiert.
8. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit selbstreinigender Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend Aufbringen einer hydrophoben mikrorauen Schicht auf das Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat mit einer eine glasflussbildende Glasfritte und strukturbildende Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 μm enthaltenden Zusammensetzung, welche Glasfritte und strukturbildende Partikel im Volumenverhältnis im Bereich von 0,1 bis 5 enthält, beschichtet, die Schicht bei einer Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur der Glasfritte einbrennt und die eingebrannte Schicht durch Aufbringen eines Hydrophobierungsmittels zumindest teilweise hydrophobiert.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine die glasflussbildende Glasfritte und strukturbildende Partikel enthaltende Zusammensetzung

in Form einer druckfähigen Paste mittels eines Direkt- oder Indirektdruckverfahrens auf das Substrat aufträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass man eine glasflussbildende Glasfritte und
strukturbildende Partikel enthaltende Zusammensetzung
in Form eines Pulvergemischs elektrostatisch auf das
Substrat aufträgt.
- 10 11. Verwendung eines Substrats mit selbstreinigender
Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für
konstruktive und/oder dekorative selbstreinigende
Elemente im Bausektor, für Verglasungen und im
Apparatebau.

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/EP 01/02790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B41/89 C03C17/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 887 179 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 30 December 1998 (1998-12-30) claims 1,2,7,9,25,42 page 2, line 5 - line 11 page 19, line 24 examples 1,7,8 table 4	1-11
X	EP 0 867 490 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 30 September 1998 (1998-09-30) figure 29; example 5 page 25, line 22 - line 26	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2001

Date of mailing of the international search report

27/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0887179 A	30-12-1998	US 6156409 A WO 9825761 A JP 11100234 A	05-12-2000 18-06-1998 13-04-1999
EP 0867490 A	30-09-1998	JP 2500149 B JP 7009608 A JP 4239633 A JP 4249146 A JP 7086146 B JP 2500150 B JP 4255343 A JP 2622316 B JP 4359031 A EP 0864622 A DE 69120788 D DE 69120788 T DE 69218811 D DE 69218811 T EP 0493747 A EP 0497189 A EP 0629673 A JP 2809889 B JP 4288349 A KR 9615626 B KR 9608915 B US 5407709 A US 5437894 A US 5284707 A US 5324566 A JP 10310455 A JP 10309768 A JP 3017965 B JP 10146920 A JP 2000103007 A KR 9702941 B	29-05-1996 13-01-1995 27-08-1992 04-09-1992 20-09-1995 29-05-1996 10-09-1992 18-06-1997 11-12-1992 16-09-1998 14-08-1996 07-11-1996 15-05-1997 17-07-1997 08-07-1992 05-08-1992 21-12-1994 15-10-1998 13-10-1992 18-11-1996 09-07-1996 18-04-1995 01-08-1995 08-02-1994 28-06-1994 24-11-1998 24-11-1998 13-03-2000 02-06-1998 11-04-2000 13-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02790

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/89 C03C17/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 887 179 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Ansprüche 1,2,7,9,25,42 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 11 Seite 19, Zeile 24 Beispiele 1,7,8 Tabelle 4	1-11
X	EP 0 867 490 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 30. September 1998 (1998-09-30) Abbildung 29; Beispiel 5 Seite 25, Zeile 22 - Zeile 26	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02790

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0887179 A	30-12-1998	US 6156409 A	05-12-2000
		WO 9825761 A	18-06-1998
		JP 11100234 A	13-04-1999

EP 0867490 A	30-09-1998	JP 2500149 B	29-05-1996
		JP 7009608 A	13-01-1995
		JP 4239633 A	27-08-1992
		JP 4249146 A	04-09-1992
		JP 7086146 B	20-09-1995
		JP 2500150 B	29-05-1996
		JP 4255343 A	10-09-1992
		JP 2622316 B	18-06-1997
		JP 4359031 A	11-12-1992
		EP 0864622 A	16-09-1998
		DE 69120788 D	14-08-1996
		DE 69120788 T	07-11-1996
		DE 69218811 D	15-05-1997
		DE 69218811 T	17-07-1997
		EP 0493747 A	08-07-1992
		EP 0497189 A	05-08-1992
		EP 0629673 A	21-12-1994
		JP 2809889 B	15-10-1998
		JP 4288349 A	13-10-1992
		KR 9615626 B	18-11-1996
		KR 9608915 B	09-07-1996
		US 5407709 A	18-04-1995
		US 5437894 A	01-08-1995
		US 5284707 A	08-02-1994
		US 5324566 A	28-06-1994
		JP 10310455 A	24-11-1998
		JP 10309768 A	24-11-1998
		JP 3017965 B	13-03-2000
		JP 10146920 A	02-06-1998
		JP 2000103007 A	11-04-2000
		KR 9702941 B	13-03-1997
